

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-187722

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

C01G 45/00  
H01M 4/02  
H01M 10/40  
// H01M 4/58

(21)Application number : 2000-386047

(71)Applicant : CHUO DENKI KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 19.12.2000

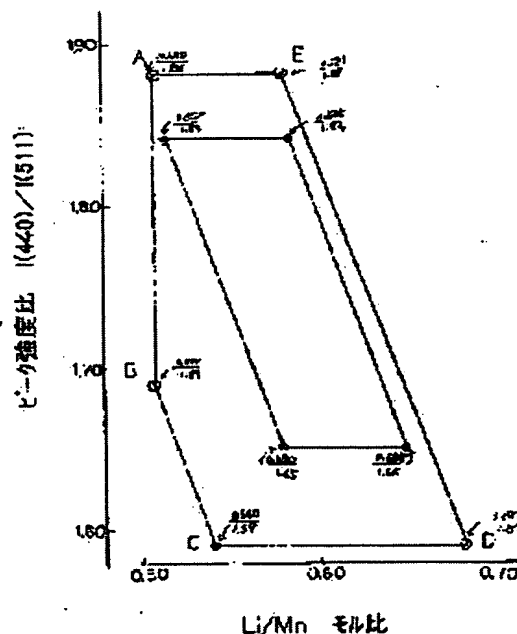
(72)Inventor : KITAMURA HAJIME  
YUGAMIDANI MAKOTO  
OTA SATOSHI  
YAMATO KOJI  
HAYASHI KOJI  
MIYASHITA TAKAHIRO

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL THEREOF AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the discharge capacity and the cycle life of lithium manganese spinel expressed by a composition formula,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , which is to be a positive electrode active material of a 4 V class lithium secondary cell, to be well-balanced.

SOLUTION: The positive electrode active material for non-aqueous electrolyte secondary cell is in a region formed by connecting each point of A (0.510, 1.88), B (0.510, 1.69), C (0.540, 1.59), D (0.687, 1.59) and E (0.581, 1.88) when the molar ratio Li/Mn (a) and the ratio (b) of peak intensity of the plane index (440)/(511) in an X-ray diffraction chart are expressed by a numerical value (a, b). The positive electrode active material is manufactured by adding a lithium source after primary firing to perform secondary firing and preferably quenching after the secondary firing.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-187722

(P 2 0 0 2 - 1 8 7 7 2 2 A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002. 7. 5)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C01G 45/00

C01G 45/00

4G048

H01M 4/02

H01M 4/02

C 5H029

10/40

10/40

Z 5H050

// H01M 4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願2000-386047 (P 2000-386047)

(71) 出願人 592193764

中央電気工業株式会社

(22) 出願日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番地

(72) 発明者 北村 元

新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番地 中央電気工業株式会社内

(72) 発明者 湯上谷 真

新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番地 中央電気工業株式会社内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

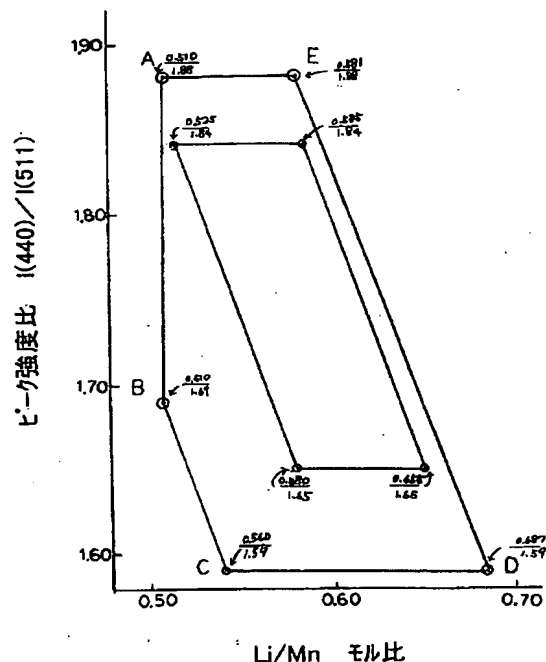
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池とその正極活物質および製造方法

(57) 【要約】

【課題】 4 V級リチウム二次電池の正極活物質となる、組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ で表されるリチウムマンガンスピネルの放電容量とサイクル寿命の両者をバランスよく改善する。

【解決手段】  $\text{Li}/\text{Mn}$ モル比(a)とX線回折図における面指数(440)/(511)のピーク強度比(b)が、(a, b)の数値で示して、A(0.510, 1.88)、B(0.510, 1.69)、C(0.540, 1.59)、D(0.687, 1.59)、E(0.581, 1.88)の各点を結んだ領域内にある非水電解質二次電池用正極活物質。これは、一次焼成後に、リチウム源を追加して二次焼成を行い、好ましくは二次焼成後の冷却を急冷することにより製造することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式： $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  で表されるリチウムマンガンスピネルからなり、リチウムとマンガンとのモル比“ $\text{Li}/\text{Mn}$ ”と、X線回折図における面指数(440)のピーク強度と(511)のピーク強度の比“ $I(440)/I(511)$ ”とが、下記 A、B、C、D、E の各点を結んだ領域内にある非水電解質二次電池用正極活物質。

	A	B	C	D	E
$\text{Li}/\text{Mn}$	0.510	0.510	0.540	0.687	0.581
$I(440)/I(511)$	1.88	1.69	1.59	1.59	1.88

【請求項 2】 酸化マンガンの前駆物質から選ばれたマンガンの源と、リチウム化合物から選ばれたリチウム源とを混合し、焼成することからなるリチウムマンガンスピネル型の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、前記マンガンの源と前記リチウム源とを  $\text{Li}/\text{Mn}$  モル比が 0.510～0.687 の範囲となる割合で混合し、前記焼成を少なくとも 2 段階で行い、前記リチウム源の一部を第一段の焼成より後に添加することを特徴とする方法。

【請求項 3】 最終段の焼成後の冷却を  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  以上の冷却速度での急冷により行う請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 各段の焼成温度が  $400\sim 900^\circ\text{C}$  の範囲である請求項 2 または 3 記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 記載の活物質を含む正極を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 6】 請求項 2 ないし 4 のいずれかに記載の方法により製造された活物質を含む正極を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、広義には、非水電解質二次電池、特にその正極活物質のサイクル寿命及び容量特性の改善に関し、より具体的には、比較的安価な正極活物質であるリチウムマンガンスピネルのサイクル寿命及び容量特性の改善に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話や PDA に代表される携帯用電子機器ならびに情報通信、パソコン分野等の市場拡大に伴い、駆動用電源となる二次電池の小型軽量化が急速に進み、更なる小型・軽量・高エネルギー密度化が求められている。このような民生用の小型電池の開発が進む一方で、大型電源を必要とするハイブリッドカーを含む電気自動車や、電力平準化（ロードレベリング）のための大型据え置き電池といった、大型二次電池の実用化に向けての動きも活発になっている。大型二次電池は、有害な排ガスの削減を中心とした地球環境の改善と連動しており、電源機能としては小型・軽量化に加え、高エネルギー密度化が重要視される。

【0003】現在、携帯用電子機器等の電源用の二次電

池としては、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等の水溶液系電池に加えて、非水系のリチウムイオン電池が多く用いられている。水溶液系の二次電池は、サイクル特性および価格面では優位にあるものの、電池重量やエネルギー密度の点では十分に満足できるものとは言えない。他方、非水系のリチウムイオン二次電池は、近年急速に需要が拡大してきたが、正極活物質の主成分として希少金属であるコバルトを使用しているため、水溶液系に比べて高価であり、体積エネルギー密度(Wh/l)及び安全性の点でも改善の余地が残されている。

【0004】リチウムイオン二次電池を含む非水電解質リチウム二次電池の正極活物質として、層状岩塩構造 ( $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型) を持つ六方晶の  $\text{LiCoO}_2$  (=コバルト酸リチウム) および  $\text{LiNiO}_2$  (=ニッケル酸リチウム) と、立方最密充填酸素配列を持つスピネル構造の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (=リチウムマンガンスピネル) とが良く知られている。これらはいずれも 4 V 級の高電圧の電池となる。

【0005】現在の実用リチウムイオン二次電池に用いられている正極活物質は、製造と取り扱いの容易さから、ほとんどが  $\text{LiCoO}_2$  である。このコバルトを主成分とする正極活物質が高価であるため、リチウムイオン二次電池の価格が高くなり、小型電池としては普及が可能であっても、大型電池への採用が阻まれる大きな原因となっている。純粋な  $\text{LiNiO}_2$  は、過充電時に発火し易く、安全性に関する問題からリチウム二次電池用の正極材としては殆ど商業生産されていない。また、Ni も、Co ほどではないが、高価である。

【0006】他方、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、資源的に豊富な原料から比較的安価に製造できるため、以前より正極活物質として研究されてきたが、未だに  $\text{LiCoO}_2$  の代替物として実用電池に採用されるだけの性能が得られておらず、容量とサイクル寿命の改善が課題となっている。即ち、従来のリチウムマンガンスピネルは、 $\text{LiCoO}_2$  に比べて、放電容量が数十%以上小さく、また高温での Mn 溶出に起因する容量低下のために、充放電を繰り返した時のサイクル寿命に大きな問題がある。

【0007】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  のサイクル寿命を改善する試みとして、特開平 9-306493 号及び特開平 9-259880 号各公報に、電解二酸化マンガンを熱処理して得られた三酸化二マンガんと水酸化リチウムを酸素濃度 40% 以上の雰囲気中で  $600^\circ\text{C}$  以上の温度で加熱反応させ、ついで  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  以下、好ましくは  $2^\circ\text{C}/\text{分}$  以下の徐冷により  $500^\circ\text{C}$  以下まで冷却して製造したものを使用することが開示されている。特開平 7-282798 号公報には、 $\beta$  型  $\text{MnO}_2$  にリチウム化合物を、リチウムとマンガンの原子比  $\text{Li}/\text{Mn}$  が  $0.515 \leq \text{Li}/\text{Mn} \leq 0.563$  となる割合で混合し、 $450^\circ\text{C}$  以上の温度で熱処理して得た、マンガンの平均価数を  $m$  とするとき、 $4.04 \leq a + m \leq 4.17$  を満足するスピネル系リチウムマンガニ酸化物を、非水電解液二次電池の正極活物質として用い

ることが開示されている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記公報に開示された従来のリチウムマンガンスピネルのうち最初のものは、熱処理後の冷却速度を遅くして酸素の欠損量を減少させることで、サイクル寿命の改善を図っている。しかし、酸素増によりマンガン価数バランスが変化して、放電容量の低下を生ずるため、実用材料として不十分であることが判明した。他方、 $\beta$ 型二酸化マンガんにリチウム化合物を所定の原子比で添加する方法では、出発原料の $\beta$ 型二酸化マンガンの比表面積が小さく緻密で堅い結晶であることから、リチウムとの反応性が悪く、結果として実用電池として使用するのに必要なレベルの容量とサイクル寿命を得ることが難しいということが判った。

【0009】本発明は、上記問題点に鑑み、リチウムマンガンスピネル型の非水電解質二次電池用正極活物質の容量と充放電サイクル特性の両方をバランス良く向上させることを目的とするものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明により、組成式： $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表されるリチウムマンガンスピネルからなり、リチウムとマンガンのモル比“ $\text{Li}/\text{Mn}$ ”と、X線回折図における面指数(440)のピーク強度と(511)のピーク強度の比“ $I(440)/I(511)$ ”とが、下記A、B、C、D、Eの各点を結んだ領域内にある非水電解質二次電池用正極活物質が提供される。

#### 【0011】

	A	B	C	D	E
$\text{Li}/\text{Mn}$	0.510	0.510	0.540	0.687	0.581
$I(440)/I(511)$	1.88	1.69	1.59	1.59	1.88

本発明において、X線回折図はCu-K $\alpha$ 線を照射線源とするものを意味し、ピーク強度はピークの高さを意味する。X線回折図において、面指数(440)の回折ピークは $2\theta=64^\circ$ 付近に、面指数(511)の回折ピークは $2\theta=58^\circ$ 付近にそれぞれ現われる。本発明で用いるリチウムマンガンスピネルのX線回折図の1例を図1に示す。

【0012】本発明によればまた、酸化マンガンの前駆物質から選ばれたマンガンの源と、リチウム化合物から選ばれたリチウムの源とを混合し、焼成することからなるリチウムマンガンスピネル型の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、前記マンガンの源と前記リチウムの源とを $\text{Li}/\text{Mn}$ モル比が0.510~0.687の範囲となる割合で混合し、前記焼成を少なくとも2段階で行い、前記リチウムの源の一部を1段階目の焼成より後に添加することを特徴とする方法も提供される。

【0013】好ましくは、上記方法において、最終段の焼成後の冷却を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の冷却速度での急冷により行い、また各段の焼成温度が $400\sim 900^\circ\text{C}$ の範囲である。本発明はまた、上記活物質、または上記方法により製造された活物質、を含む正極を備えた非水電解質二次

電池にも関する。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質を構成するリチウムマンガンスピネルは、下記組成式①により示される：



組成式①における $x$ の値は、後述するように、約0.01~0.22の範囲である。従って、このリチウムマンガンスピネルは、化学量論的組成( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )に比べて、Liが過剰である。

【0015】このリチウムマンガンスピネルは、(a) リチウムとマンガンのモル比“ $\text{Li}/\text{Mn}$ ”(以下、 $\text{Li}/\text{Mn}$ モル比という)と、(b) X線回折図における面指数(440)のピーク強度と(511)のピーク強度との比“ $I(440)/I(511)$ ”(以下、ピーク強度比という)とが、(a、b)の数値で示して、A(0.510, 1.88)、B(0.510, 1.69)、C(0.540, 1.59)、D(0.687, 1.59)、E(0.581, 1.88)の各点を結んだ領域内、即ち、2に示す外側の五角形の領域内、にあることを特徴とする。

【0016】 $\text{Li}/\text{Mn}$ モル比の値は、組成式①において $x=0.01$ である時が0.508、 $x=0.22$ である時が0.685である。従って、 $\text{Li}/\text{Mn}$ モル比が上記および図2に示すように0.510~0.687の範囲であるということは、組成式①における $x$ の値がほぼ0.01~0.22の範囲であることを意味する。

【0017】リチウムマンガンスピネルの $\text{Li}/\text{Mn}$ モル比とピーク強度比との関係が、上記A-B-C-D-Eを結んだ五角形の領域の範囲内にあると、放電容量とサイクル寿命のいずれもが良好な水準にある正極活物質となる。一方、この範囲外では、放電容量とサイクル寿命の少なくとも一方が低下する傾向がある。

【0018】好ましくは、リチウムマンガンのモル比(a)とピーク強度比(b)は(a、b)の数値で示して、(0.525, 1.84)、(0.585, 1.84)、(0.655, 1.65)、(0.580, 1.65)で示される四角形、即ち、図2に示す内側の平行四辺形、の領域内にある。

【0019】次に、本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法について説明する。出発原料は、酸化マンガンの前駆物質から選ばれた少なくとも1種のマンガンの源と、リチウム化合物から選ばれた少なくとも1種のリチウムの源である。酸化マンガンの前駆物質とは、焼成中に酸化マンガンに変化する材料のことである。

【0020】マンガンの源としては、電解二酸化マンガ、化学合成二酸化マンガ、炭酸マンガ、酸化水酸化マンガ、ならびにこれらを熱処理して得られる一酸化マンガ、三酸化マンガ、四酸化マンガから選んだ1種または2種以上を使用することが好ましい。

【0021】リチウムの源としては、水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび硝酸リチウムから選んだ1種もしくは

10

20

30

40

50

2 種以上のリチウム化合物を使用することが好ましい。従来の通常の方法では、粉末状のリチウム源とマンガンを目標組成のLi/Mnモル比となるように混合した後、焼成して、所定のLi/Mnモル比を持つリチウムマンガンスピネルを製造する。しかし、この方法でLi過剰のリチウムマンガンスピネルを製造しても、特に本発明のようにLi/Mnモル比 (Li過剰度) が大きくなると、上記ピーク強度比が小さい生成物となるため、Li/Mnモル比とピーク強度比が本発明で規定する範囲に入るリチウムマンガンスピネルを得ることが困難である。

【0022】そこで、本発明に係る製造方法によれば、焼成を2段以上の多段で行い、リチウム源の一部を最初の一次焼成より後に添加し、好ましくは最終段の焼成後の冷却を急冷により行う。この多段焼成は、通常は2段焼成でよく、まず一次焼成してリチウムマンガンスピネルの骨格を形成した後、追加のリチウム源を添加して、二次焼成を行う。以下では主にこの2段焼成の態様について説明するが、焼成を3段以上で行うことも可能である。このLi源を分割添加する多段焼成法を採用すると、Li/Mnモル比とピーク強度比が本発明で規定する範囲に入り、高容量でサイクル寿命にも優れた非水電解質二次電池用正極活物質となるリチウムマンガンスピネルを製造することができる。

【0023】最初の一次焼成の前にマンガンを混合するリチウム源の量は、マンガンの量に対して、リチウムマンガンスピネルの化学量論比であるLi/Mn=0.50か、それより過剰となる量であるが、第二段でリチウム源を追加できるように、製造しようとする目標組成のLi/Mnモル比よりは少ない量とする。従来のように、最初から目標組成のLi/Mnモル比に相当する量のリチウム源をマンガン源と混合してしまうと、容量とサイクル寿命がいずれも良好な正極活物質を得ることが困難となる。

【0024】リチウム源とマンガンは粉末状態で混合するのが普通である。粉末の混合方法は湿式と乾式の何れの方法でも良い。また、製品の粉体密度や反応性を改善する為に、混合物の成型工程を混合工程の後に入れて、混合物を成型体にすることもできる。成型は、金型プレス、ロールによる連続成型その他の任意の圧縮成型法により実施できるが、連続製造の場合はロール成型が適する。成型時の圧力を高くすることで、焼成品の密度を高くすることができる。また、バインダー、たとえばポリ塩化ビニル、硼素化合物、あるいは水を添加して成型することによって、より高密度の焼成品が得られる。成型体の形状は特に制限されず、例えば、板状、フレーク状、ペレット状等であり。

【0025】上記混合物または成型体に対して一次焼成を行う。焼成温度は400~900℃の範囲が好ましく、より好ましくは650~800℃の温度範囲である。焼成は酸素を含有する酸化性雰囲気で行うことが好ましく、製造コストを考慮すると大気雰囲気が有利である。焼成時間

はリチウムマンガンスピネルが生成するように設定する。この時間は焼成炉の方式によっても異なるが、一般には数時間から数十時間の範囲である。その後、焼成物を室温まで冷却する。一次焼成後の冷却速度は特に限定されず、徐冷でも急冷でもよい。

【0026】一次焼成により、骨格となるリチウムマンガンスピネルが合成される。この一次焼成体は、目標組成のLi/Mnモル比となるようにリチウム源を添加し、二次焼成を行う。

10 【0027】本発明では、一次焼成後に行うリチウム源の添加を「リチウム後付け」と称することにする。この「リチウム後付け」の効果は、特に容量およびサイクル寿命の改善である。この効果に再現性があることは繰り返し試験を行って確認している。そのメカニズムについては明らかではないが、次のように推察される。

【0028】通常のリチウムマンガンスピネルでは、マンガンの価数バランスによりその充放電容量が規定され、化学量論に対する過剰リチウムを最初から加えると、過剰リチウムの骨格安定化作用によりサイクル寿命特性が改善されるものの、容量は一般に小さくなるのが良く知られている。また、酸素は、通常の焼成では過剰に付加している。本発明によるリチウムの後付け・多段焼成法によれば、この過剰酸素とリチウムとの反応、及びマンガンの価数バランスにより、過剰酸素が固定され、平均マンガンの価数が減少して、容量の増加とサイクル寿命の改善効果が発揮されるのではないかと考えられる。

【0029】一次焼成後のリチウム源の添加は、2回以上に分けて行うこともできる。一次焼成後にリチウム源の添加を2回以上行う場合には、添加後にそれぞれ焼成を行って、添加したリチウム源をスピネル中に取り込む。

【0030】一次焼成体にリチウムを後付けするためのリチウム源の混合は、適当な方法で実施すればよい。例えば、必要に応じて一次焼成体を解砕もしくは粉碎した後、またはこの解砕もしくは粉碎中に、リチウム源を乾式または湿式混合することができる。二次焼成の焼成条件は、後述する焼成後の冷却速度を除いて、一次焼成と同様でよい。即ち、焼成雰囲気は酸化性雰囲気、有利には大気雰囲気であり、焼成温度は400~900℃、好ましくは650~800℃の温度範囲、焼成時間は、焼成炉の方式によっても異なるが、一般には数時間から数十時間の範囲である。

【0031】この二次焼成 (焼成を3段以上で行う場合は最終段の焼成) が終了した後の冷却速度は、10℃/分以上の冷却速度の急冷により室温近傍まで冷却することが好ましい。この時の冷却速度が速いほど、得られる正極活物質の容量特性が良好とあることが判った。

【0032】この急冷による容量増のメカニズムは明確ではないが、急冷によって、高温領域における酸素欠損状態でのマンガンの価数バランス (+3価>+4価) が窒

温付近まで維持され、相対的に+3価のマンガンの比率が増えるためではないかと考えられる。一般に、リチウムマンガンスピネルでは、マンガンの+3価と+4価の割合は1:1であるが、二次電池では、充電時にはマンガンの+3価から+4価に酸化され、放電時には逆反応でマンガンの+4価の部分が+3価まで還元される電気化学的反応が起こる。従って、+3価のマンガンの比率が多いほど、充電量が多くなり、放電ではその逆反応により放電に寄与する容量が多くなるものと考えられる。

【0033】前述したように、過剰リチウムは、リチウムマンガンスピネルの骨格を安定化させることでサイクル寿命の改善に有効であるが、放電容量は低下させる傾向がある。本発明での急冷操作は、リチウムマンガンスピネルの価数を制御しながら酸素欠損を与えることによって、過剰リチウムによる容量低下の防止を図ることができる。その結果、高容量とサイクル寿命のいずれも良好な正極活物質を実現することが可能となる。

【0034】ただし、リチウム後付けと多段焼成を採用すれば、二次焼成後の冷却を急冷としなくても、放電容量がかなり高く、サイクル寿命も優れた正極活物質を得ることができる。しかし、急冷とすると、放電容量がさらに向上する。

【0035】本発明の方法に従ってリチウム後付けを伴う二段焼成法により得られたリチウムマンガンスピネルについて、原子吸光法（日立製作所社製；A-1800A型、測定波長670.8 nm）でLiを、Mnおよび金属元素はICP法（セイコー電子工業社製；SPS 1500VR型、測定波長257.61 nm、イットリウム内標準法）でそれぞれ成分分析を行い、Li/Mnモル比を算出した。

【0036】また、その結晶構造を粉末X線回折測定法（理学電機社製；RINT-2000型、照射X線Cu-K $\alpha$ 、JCPDSカードによって判定）より測定したX線回折図から解析した結果、スピネル構造であることが確認された。

【0037】前述した多段焼成法で得られたリチウムマンガンスピネルについて、上記のようにして求めたLi/Mnモル比とX線回折図の面指数(440)のピーク強度と(511)のピーク強度の比“ $I(440)/I(511)$ ”（即ち、ピーク強度比）が、図2に示すように、本発明で規定するA-B-C-D-Eの各点を結んだ五角形で囲まれる領域内にあると、過剰リチウムによる容量の低下が小さく、サイクル特性の優れたリチウム二次電池用正極活物質になることが判明した。

【0038】本発明に係るリチウムマンガンスピネルからなる正極活物質は、リチウム二次電池で代表される非水電解質二次電池の正極に使用することができる。この正極活物質は4V級で作動させるのに適しているので、現状の実用リチウムイオン二次電池で正極活物質として使用されている高価なLiCoO<sub>2</sub>の代わりに使用することができ、それによりリチウムイオン二次電池の低価格化が可能となる。

【0039】本発明のリチウムマンガンスピネルからなる正極活物質を用いてリチウム二次電池を作製する場合、この活物質を正極に使用することを除いて、他の電池の構成は従来より提案されたものと同様でよい。以下に簡単に説明するが、それらに限定されるものではなく、今後提案されるものも含めて、多様な電池構成とすることができる。

【0040】リチウム二次電池の正極は、本発明の正極活物質の粉末から常法により製造すればよい。代表的な方法では、活物質の粉末を適当な結着剤および導電助剤と一緒に溶剤中に均一に分散させてペーストまたはスラリーにする。結着剤は、非水電解質に侵されない樹脂、例えば、フッ素樹脂等が使用できる。導電助剤としては、カーボン、特にアセチレンブラック等のカーボンブラックが一般に使用される。このペーストまたはスラリーを、適当な方法で成型して電極を形成する。例えば、集電体となる適当な電極基板（例えば、パンチドメタル）上にペーストをロール圧延し、乾燥する方法、電極金属板にスラリーを塗布し、必要であれば圧延した後、乾燥する方法などが採用できる。

【0041】リチウム二次電池の負極活物質は、リチウムを可逆的にドーブおよび脱ドーブ可能な物質であれば良く、熱分解炭素、コークス（ピッチコークス、石油コークス等）、グラファイト、ガラス状炭素、炭素繊維、有機高分子焼成体（フェノール樹脂などを適当な温度で焼成炭素化したもの）といった炭素材料のほか、リチウム金属、リチウム合金（例えば、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金）、ポリアセチレン、ポリピロールなどのポリマーが例示される。実施例でリチウム金属を負極に用いているのは実験の都合上にすぎない。

【0042】リチウム二次電池の電解液としては、電解質のリチウム塩を0.5~1.5 mol/l濃度で有機溶媒に溶解させた非水電解液が一般に用いられる。電解質の例には、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四フッ化リン酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化砒酸リチウムなどがある。有機溶媒の例は、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、酢酸エステル化合物、ジメトキシエタン、ジメトキシプロパンなどの単独、または2種類以上の混合溶媒である。

【0043】固体状またはゲル状の電解質を用いる場合、無機固体電解質のほか、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはこれらの誘導体などを主材にした有機固体電解質などが使用できる。

【0044】非水電解質二次電池の形状は特に限定されるものではなく、コイン型電池、円筒状渦巻き電池、平板状角形電池、インサイドアウト型円筒型電池等、いずれの形状の電池にも適用可能である。また、本発明の活物質は安価であるので、大型電池に適用することもでき

る。

#### 【0045】

【実施例】(実施例1)出発原料の三二酸化マンガン( $Mn_2O_3$ ) 68.50 kgと水酸化リチウム( $LiOH$ ) 10.86kg ( $Li/Mn$ モル比=0.523)を粉末状で振動ボールミルにより乾式混合した後、連続成型機で板状の形態に加圧成形し、この成形体を一次焼成した。一次焼成は、大気雰囲気中で昇温速度 $1.67^{\circ}C/分(100^{\circ}C/時)$ で $700^{\circ}C$ に加熱し、この温度に24時間保持した後、昇温速度と同じ速度で室温まで冷却することにより行った。こうして、基本となるスピネル骨格を持つ一次焼成体を得た。この一次焼成体を振動ボールミルにより粉砕して粉末にした。

【0046】次に、目標組成の $Li/Mn$ モル比=0.579に対する差分である、後付け用の1.16kgの水酸化リチウムを、一次焼成体の粉末に添加し、上記と同様に乾式混合および加圧成形を行い、得られた成形体を二次焼成した。二次焼成は、一次焼成と全く同様に、大気雰囲気中、昇温速度 $1.67^{\circ}C/分(100^{\circ}C/時)$ で $700^{\circ}C$ まで加熱し、この温度に24時間保持した後、 $1.67^{\circ}C/分(100^{\circ}C/時)$ の速度で室温まで冷却することにより行い、 $Li/Mn$ モル比=0.579のリチウムマンガンスピネル115.46kgを得た。

【0047】二次焼成で得られたリチウムマンガンスピネルのX線回折図を前述したようにして測定し、ピーク強度比“ $I(440)/I(511)$ ”を求めた。また、この生成物中の $Li/Mn$ モル比が添加した $Li/Mn$ モル比と同じであることも、前述した組成分析法により確認した。

【0048】このリチウムマンガンスピネルの正極活物質としての充放電特性を次のようにして調べた。正極活物質100質量部に導電助剤のアセチレンブラック15質量部および結着剤のフッ素樹脂粉末10質量部を加え、充分混合した後、有機溶剤中でよく混練してペースト化した。このペーストを集電体となるステンレス網上で約 $400\mu m$ の厚さにロール圧延し、 $150^{\circ}C$ で真空乾燥した後、所定の径に打ち抜いて、集電体と一体化した正極を作製した。

【0049】一方、正極と同じ径に打ち抜いた金属リチウム箔を集電体のステンレス網に圧着して、集電体と一体化した負極を作成した。非水電解質としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの容積比1:2の混合溶媒に6フッ化リン酸リチウム( $LiPF_6$ )1 mol/l濃度で溶解した溶液を用いた。

【0050】以上の材料を用いて、図3に示す試験用二次電池を組み立てた。図3において、1は正極、2は正極と一体化したステンレス網製の正極集電体であり、集電体2は正極缶3の内面にスポット溶接されている。4は金属リチウム製の負極、5は負極と一体化した負極集電体であり、この集電体が電池蓋部を構成する負極缶6

にスポット溶接されている。7はポリプロピレン不織布よりなるセパレータで、この不織布に前記電解液が含浸されている。8は絶縁バックングである。電池の内部寸法(電極形成部の寸法)は、直径20.0 mm、深さ1.6 mmである。

【0051】この試験用非水電解質二次電池を用いて、充電および放電電流をいずれも $1.0mA/cm^2$ の定電流にして、放電終止電圧3.0 V、充電終止電圧4.3 Vで充放電を50サイクル繰り返した。

【0052】この充放電繰り返し試験における1サイクル目の放電容量を放電容量として記録し、50サイクル目の容量維持率(1サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の%)をサイクル寿命として記録した。この電池試験の結果を正極活物質の製造条件およびピーク強度比の値と共に表1に示す。

【0053】本試験ではコイン型セルを用いて正極活物質の性能を評価したが、円筒型またはペーパー型電池でも同様の結果が得られる。評価の指標としては、容量 $\geq 100mAh/g$ 、サイクル寿命 $\geq 90\%$ が良好(○)であり、容量 $\geq 110mAh/g$ 、サイクル寿命 $\geq 97\%$ が非常に良好(◎)である。

【0054】(実施例2)二次焼成後の冷却を、冷却速度 $60^{\circ}C/分$ の急冷で室温まで冷却した以外は実施例1と同様にして、リチウム後付けを伴う2段焼成によりリチウムマンガンスピネルを合成した。

【0055】(実施例3)二次焼成の前に、一次焼成物に対して後付けとして添加する水酸化リチウムの量を、1.16 kgから0.25 kgに低減させ、目標組成を $Li/Mn$ モル比=0.535に変更した点を除いて、実施例2と同様の2段焼成(二次焼成後は急冷)により、リチウムマンガンスピネル113.91 kgを得た。

【0056】(比較例1)実施例1で採用したのと同様にして一次焼成のみを実施して、一段焼成法により $Li/Mn$ モル比=0.523 リチウムマンガンスピネル113.49 kgを得た。

【0057】(比較例2)比較例1と同様に、実施例1における一次焼成のみを実施したが、目標組成を実施例1の二次焼成後と同じ、 $Li/Mn$ モル比=0.579に増大させた。即ち、一次焼成の原料は、三二酸化マンガン68.50 kgと水酸化リチウム12.02 kgであり、実施例1と同様に一次焼成だけを実施して、リチウムマンガンスピネル115.46 kgを得た。

【0058】以上の実施例2以降の生成物についても、実施例1と同様に求めた、ピーク強度比および電池試験の結果を、その製造条件と共に表1に示す。

#### 【0059】

#### 【表1】



項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
マンガン源	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
リチウム源	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH
【設定条件】					
一次焼成 Li/Mn モル比	0.523	0.523	0.523	0.523	0.579
二次焼成 Li/Mn モル比	0.579	0.579	0.535	0.523	0.579
【一次焼成条件】					
Mn源配合量 (kg)	68.50	68.50	68.50	68.50	68.50
Li源配合量 (kg)	10.86	10.86	10.86	10.86	12.02
成形の有無	有り	有り	有り	有り	有り
焼成温度 (℃)	700	700	700	700	700
昇温速度 (℃/時)	100	100	100	100	100
昇温速度 (℃/分)	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67
保持時間 (時)	24	24	24	24	24
降温速度 (℃/時)	100	100	100	100	100
降温速度 (℃/分)	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67
収量 kg	113.49	113.49	113.49	113.49	115.46
【二次焼成条件】				二次焼成 なし	二次焼成 なし
一次焼成品 (kg)	113.49	113.49	113.49		
後加Li源配合量 (kg)	1.16	1.16	0.25		
合計Li源配合量 (kg)	12.02	12.02	11.11		
成形の有無	有り	有り	有り		
焼成温度 (℃)	700	700	700		
昇温速度 (℃/時)	100	100	100		
昇温速度 (℃/分)	1.67	1.67	1.67		
保持時間 (時)	24	24	24		
降温速度 (℃/時)	100	3600	3600		
降温速度 (℃/分)	1.67	60.00	60.00		
収量 kg	115.46	115.46	113.91		
【物性評価結果】					
I(440)/I(511)	1.68	1.72	1.79	1.62	1.47
【電池特性評価結果】					
放電容量 (mAh/g)	102	107	124	131	94
サイクル寿命 (%)	98	98	96	88	97
【判定】					
容量 ≥ 100 mAh/g	○	○	◎	◎	×
寿命 ≥ 90%	◎	◎	○	×	◎

表 1 からわかるように、本発明に係るリチウムマンガンスピネルからなる正極活物質は、容量とサイクル寿命のいずれも良好である。また、実施例 1 と 2 を比べると、二次焼成後の最後の冷却を急冷とすることにより、良好なサイクル寿命を保持しながら、放電容量を高めることができることがわかる。

【0060】一方、比較例に示した一段焼成では、Li/Mn モル比が低めではサイクル寿命が悪く、Li/Mn モル比を高くすると放電容量が悪くなり、サイクル寿命と放電容量をバランスよく両立させることができない。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、4 V 級で作動するリチウム電池用正極活物質であるリチウムマンガンスピネルについて、従来は困難であった、放電容量とサイクル寿命の両者をバランスよく実用に必要なレベルまで改善することが可能となる。従って、本発明はリチウムイオン

二次電池の低価格化を可能にし、電気自動車や電力平準化に求められているリチウムイオン二次電池の大型電池化の実現に貢献するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る正極活物質を構成するリチウムマンガンスピネルの X 線回折図の 1 例を示す。

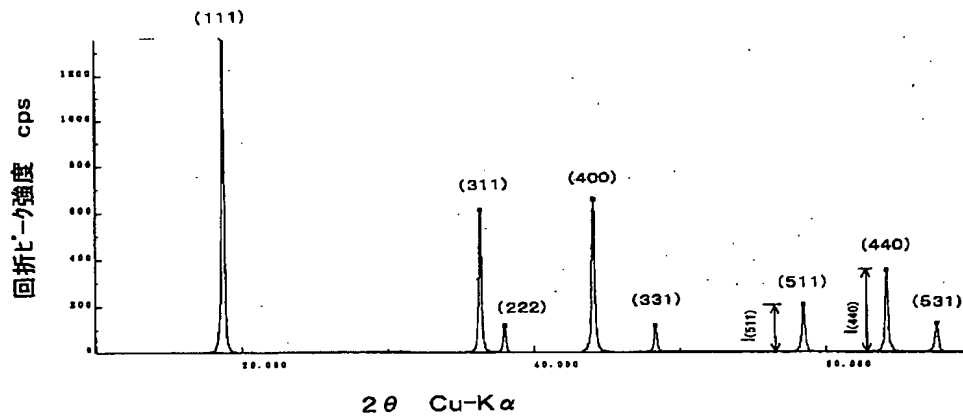
【図 2】本発明に係る正極活物質を構成するリチウムマンガンスピネルについて、Li/Mn モル比と X 線回折図における “I(440)/I(511)” ピーク強度比とで規定した、本発明の範囲および好ましい範囲を示す図。

【図 3】実施例で作製したコイン型リチウム二次電池の構成を示す断面図。

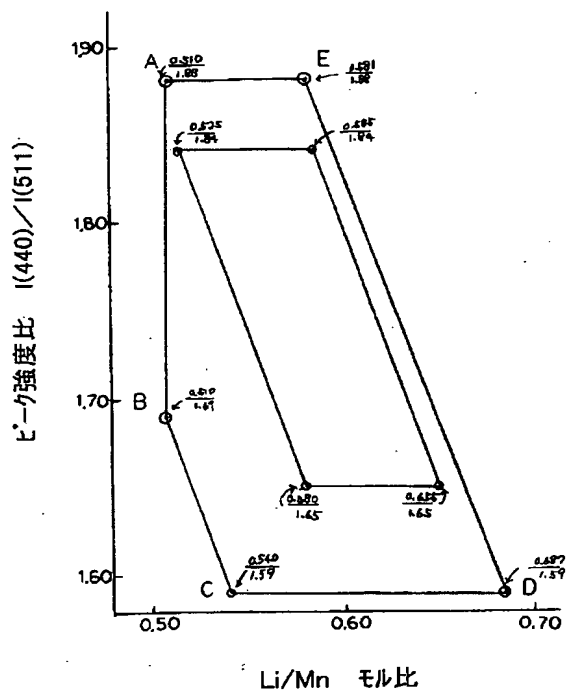
【符号の説明】

1 : 正極 2 : 正極集電体 3 : 正極外装缶 4 : リチウム負極 5 : 負極集電体 6 : 負極外装缶 7 : セパレータ 8 : 封口材 (パッキング)

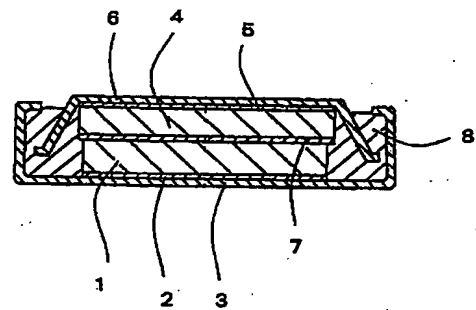
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 聡  
新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番  
地 中央電気工業株式会社内

(72)発明者 山戸 公史  
新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番  
地 中央電気工業株式会社内

(72)発明者 林 幸治  
新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番  
地 中央電気工業株式会社内  
(72)発明者 宮下 孝洋  
新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番  
地 中央電気工業株式会社内

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB05 AC06 AD06  
AE05  
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07  
AL08 AL12 AL16 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM16 BJ03 CJ02  
CJ08 HJ02 HJ13 HJ14  
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA09  
CB07 CB08 CB09 CB12 CB22  
CB25 GA02 HA02 HA13 HA14